

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 47/19

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

8
DT 25 07 461 A 1

11

Offenlegungsschrift 25 07 461

21

Aktenzeichen:

P 25 07 461.7

22

Anmeldetag:

21. 2. 75

43

Offenlegungstag:

2. 9. 76

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Merger, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;
Winderl, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg;
Toussaint, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal

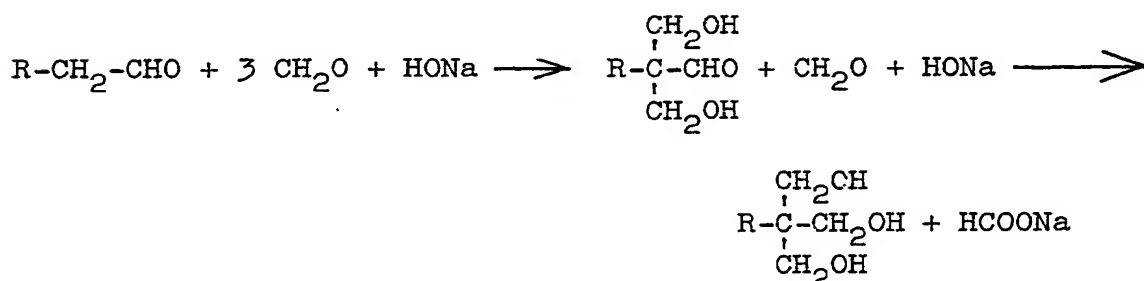
BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z. 31 164 WB/Be
 6700 Ludwigshafen, 19.2.1975

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart tertiärer, verzweigter Alkylamine.

Es ist bekannt, daß man mindestens 3 Kohlenstoffatome und in α -Stellung 2 Wasserstoffatome enthaltende Aldehyde mit Formaldehyd in Gegenwart basischer Stoffe, z.B. von Alkali- oder Erdalkali-hydroxiden, zu Trimethylolalkanen umsetzt (deutsche Auslegeschrift 1 154 080). Die Umsetzung kann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



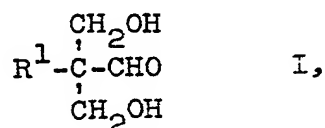
Dimethylolalkanale treten hierbei intermediär als Zwischenprodukte auf und reagieren mit Formaldehyd und der Base nach Cannizzaro zu Trimethylolalkanen und Formiat. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß mindestens stöchiometrische Mengen an Formiaten als Nebenprodukte anfallen. Die Salze müssen wegen ihrer zersetzenden Wirkung vor der Reindestillation der Trimethylolalkane vollständig abgetrennt werden und sind gerade für die Großproduktion ein gravierendes Umweltproblem. Eine Herstellung von reinem 2,2-Dimethylolalkanal ist auf diesem Wege nicht in befriediger Weise möglich, da erhebliche Mengen an Formaldehyd in Gegenwart des basischen Katalysators mit dem Alkanal eine Cannizzaro-Reaktion eingehen und auf jeden Fall Gemische schwer trennbarer Komponenten gebildet werden.

Es ist aus der detuschen Offenlegungsschrift 1 952 738 bekannt, als Katalysator der Umsetzung von n-Butyraldehyd mit Formaldehyd niedere tertiäre organische Amine zu verwenden. In den Ausführungsbeispielen werden Trimethylamin und Triäthylamin veranschaulicht. In der Beschreibung werden als Einzelindividuen nur diese beiden Stoffe aufgeführt; aus den Angaben (Seite 3, 1. Absatz) kann lediglich die Verwendbarkeit geradkettiger Trialkylamine mit vorzugsweise gleichen Alkylresten vermutet werden. Auch bei diesem Verfahren wird der Anfall von Formiat weder vermieden, noch vermindert. Dem Vorteil leichterer Entsalzung steht der erhöhte technische Aufwand zur Regenerierung der Base gegenüber. Im Hinblick auf Ausbeute und Reinheit ist das Verfahren unbefriedigend.

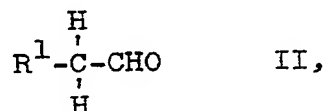
Es ist aus der US-Patentschrift 3 077 500 bekannt, Aldehyde in Gegenwart von tertiären Aminen und eines basischen Anionenaustauschers zu entsprechenden Aldolen umzusetzen; das Amin dient nach der Lehre der Patentschrift in der Regel dazu, die katalytische Aktivität des Austauschharzes aufrecht zu erhalten. In Abwesenheit des Austauschers ist die katalytische Wirkung des Amins allein geringer; insbesondere bei Reaktionen unter Normaldruck wird die gemeinsame Verwendung des Amins mit dem Austauscher herausgestellt. Ebenfalls wird das Verfahren auch in Abwesenheit des Amins durchgeführt. Alle in der Beschreibung aufgezählten Amine sind geradkettig, in den Ausführungsbeispielen werden nur Trimethylamin und Triäthylamin veranschaulicht. Die Ausführungsbeispiele zeigen, daß Amine in Abwesenheit des Austauschers nur im Falle der Autokondensation eines einzelnen Aldehyds oder der Kondensation von Formaldehyd mit einem Keton verwendet werden. Wie die Patentschrift lehrt, bewirkt Triäthylamin somit z.B. die Kondensation von Butyraldehyd mit sich selbst (Beispiel 9). Die Beispiele 10 und 11 zeigen, daß sowohl am Aceton als auch am Methyläthylketon mit Formaldehyd in Gegenwart von Triäthylamin und in Abwesenheit von Austauschern nur eine Methylolgruppe ankondensiert wird, obwohl in α -Stellung zur Carbonylgruppe weitere Wasserstoffatome stehen und somit weitere Möglichkeiten der Kondensation gegeben sind.

Bei der Umsetzung von in α -Stellung 2 Wasserstoffatome enthaltenden Aldehyden mit Formaldehyd liegen Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den möglichen Aldolisierungen und Nebenreaktionen, z.B. einer Wasserabspaltung in α,β -Stellung, vor; es entstehen neben den Endstoffen eine Reihe anderer, zum Teil höhermolekularer Produkte wie Aldole und Ätheraldehyde. Eine Hydrierung des Reaktionsgemisches ergibt Trimethylolalkane in heterogenen Gemischen, aus denen sie schwer zu trennen sind.

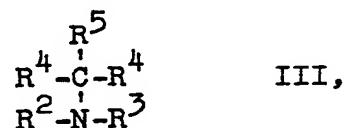
Es wurde nun gefunden, daß man 2,2-Dimethylolalkane der Formel



worin R^1 einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Basen vorteilhaft erhält, wenn man Aldehyde der Formel



worin R^1 die vorgenannte Bedeutung hat, mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiären Aminen der Formel



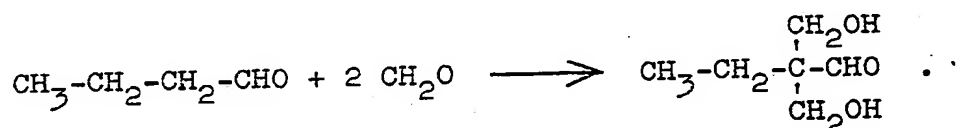
worin die einzelnen Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, darüber hinaus auch R^2 und R^3 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Ringes, sofern alle Reste R^4 und R^5 jeweils einen aliphatischen Rest bezeichnen oder gleichzeitig beide Reste R^4 für jeweils ein

- 4 -

. 4.

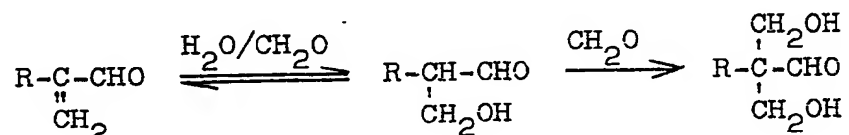
Wasserstoffatom und R^5 für den Rest $R^6-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-R^6$ oder den Rest $R^6-\overset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}}-R^6$ stehen oder gleichzeitig beide Reste R^4 jeweils einen aliphatischen Rest und R^5 ein Wasserstoffatom bedeuten, bezeichnen können, beide Reste R^4 auch gleichzeitig jeweils ein Wasserstoffatom, wenn R^5 für den Rest $R^6-\overset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}}-R^6$ steht oder gleichzeitig R^5 den Rest $R^6-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-R^6$ und R^2 den Rest $R^6-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-R^6$ oder den Rest $R^6-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-R^6$ bezeichnen, bedeuten können, R^5 auch ein Wasserstoffatom, wenn R^2 für den Rest $R^6-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-R^6$ steht, bezeichnen kann, die einzelnen Reste R^6 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, als Katalysatoren umgesetzt.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von n-Butyraldehyd durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Im Vergleich zu dem bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf wirtschaftlicherem und einfacherem Wege 2,2-Dimethylolalkanale in meist besserer Ausbeute und in besserer Reinheit. Im Hinblick auf die notwendigen Reinigungsoperationen der bekannten Verfahren besitzt es, gerade auch im großtechnischen Maßstab, eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute des Gesamtbetriebs. Die Bildung von Nebenprodukten ist wesentlich verringert, Gemische mit schwer abtrennbaren Nebenprodukten werden nicht in wesentlichem Maße gebildet. Als Nebenprodukte treten in geringem Maße das entsprechende 2-Alkylacrolein und 2-Alkylalkenal sowie Trimethylolalkan und Trialkylammoniumformiat auf.

Die Bildung von 2-Alkylacroleinen ist überraschend unter den erfindungsgemäßen Bedingungen reversibel; durch Umsetzung des 2-Alkylacroleins mit Wasser, Formaldehyd in Gegenwart des Amins III erhält man über 2-Monomethylolalkanal 2,2-Dimethylolalkanal:



Die als wichtigste Nebenprodukte auftretenden 2-Alkylacroleine können somit zusammen mit dem Dimethylolalkanal, z.B. durch Hydrierung, zu industriell interessanten 2-Alkylalkanolen verarbeitet oder in die Synthese des Dimethylolalkanals zurückgeführt werden. Trialkylammoniumformiate sind bei entsprechend niedrigem Siedepunkt durch Destillation isolierbar, werden aber bei der Produktion von Trimethylolalkan ohne Nachteil zusammen mit Dimethylolalkanal in den Hydrierreaktor eingebracht und hierbei in der Regel vorteilhaft unter Freisetzung des tert.-Amins III abgebaut. Auf diese Weise liegt im Vergleich zu den bekannten Verfahren ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß die anfallenden Nebenprodukte leicht abtrennbar sind und in industriell verwertbare Produkte überführt werden können. Alle diese vorteilhaften Ergebnisse sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend. Man hätte im Hinblick auf die US-Patentschrift 3 077 500 eher geringe oder jedenfalls schlechtere Ausbeuten an Endstoff und die Bildung heterogener Gemische, die durch Autokondensation des Aldehyds gebildete Aldole und Monomethylolverbindungen enthalten, erwarten müssen. Insbesondere war es überraschend, daß gerade die erfindungsgemäßen verzweigten Alkylamine besonders selektive Katalysatoren für die erfindungsgemäße Reaktion darstellen.

Die Ausgangsstoffe II werden mit Formaldehyd in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß, vorzugsweise in einem Molverhältnis von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4 Mol Formaldehyd je Mol Ausgangsstoff II umgesetzt. Bevorzugte Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren

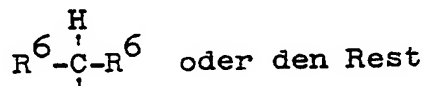
Formeln R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die vorgenannten Alkylreste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

Es kommen z.B. als Ausgangsstoffe II in Betracht: 3-Äthyl-, 3-n-Propyl-, 3-Isopropyl-, 3-n-Butyl-, 3-Isobutyl-, 3-sek.-Butyl-, 3-tert.-Butyl-butanal sowie entsprechende -n-pentanal, -n-hexanal, -n-heptanal; 4-Äthyl-, 4-n-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-n-Butyl-, 4-Isobutyl-, 4-sek.-Butyl-, 4-tert.-Butyl-pentanal, -n-hexanal, -n-heptanal; 5-Äthyl-, 5-n-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-n-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sek.-Butyl-, 5-tert.-Butyl-n-hexanal, -n-heptanal; 3-Methyl-hexanal, 3-Methyl-heptanal; 4-Methyl-pentanal, 4-Methyl-heptanal, 5-Methyl-hexanal, 5-Methyl-heptanal; 3,3,5-Trimethyl-n-pentyl-, 3,3-Diäthylpentyl-, 4,4-Diäthylpentyl-, 3,3-Dimethyl-n-butyl-, 3,3-Dimethyl-n-pentyl-, 5,5-Dimethylheptyl-, 3,3-Dimethylheptyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4-Dimethylheptyl-, 3,5-Dimethylheptyl-, 4,4-Dimethylheptyl-, 3,3-Diäthylhexyl-, 4,4-Dimethylhexyl-, 4,5-Dimethylhexyl-, 3,4-Dimethylhexyl-, 3,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,4-Diäthylhexyl-, 3-Methyl-4-äthylpentyl-, 3-Methyl-4-äthylhexyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4,4-Trimethylpentyl-, 3,3,4-Trimethylhexyl-, 3,4,4-Trimethylhexyl-, 3,3,4,4-Tetramethylpentylaldehyd; bevorzugt sind Propanal, n-Butanal, n-Pentanal, 3-Methylbutanal, n-Hexanal, 3-Methylpentanal, n-Heptanal, 4-Methylhexanal, n-Octanal.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 15 bis 120°C, vorzugsweise von 30 bis 90°C, insbesondere von 40 bis 85°C, mit Unterdruck, Überdruck oder drucklos, vorzugsweise drucklos, diskontinuierlich oder kontinuierlich, durchgeführt. Im allgemeinen verwendet man Wasser als Reaktionsmedium, meist in Gestalt der wäßrigen, zweckmäßig von 20- bis 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösungen. Insgesamt kommen Mengen von 20 bis 80, vorteilhaft 40 bis 60 Gew.-% Wasser, bezogen auf das gesamte Ausgangsgemisch, in Betracht. Gegebenenfalls verwendet man zusätzlich unter den Reaktionsbedingungen inerte, organische

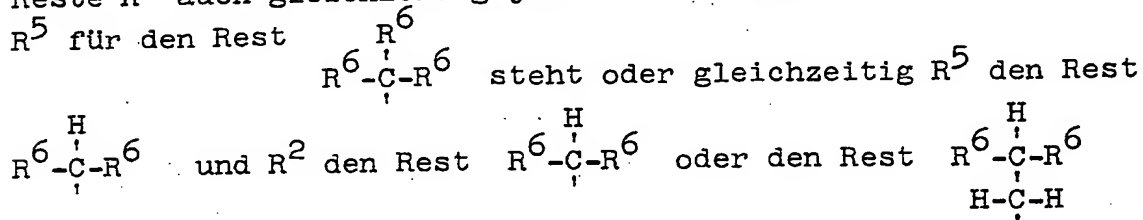
Lösungsmittel, vorzugsweise mit Wasser gut mischbare Lösungsmittel, vorteilhaft cyclische Äther, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan; Ester wie Methylacetat, Äthylacetat, Methylpropionat; Alkanole wie Äthanol, Methanol, Glykol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Methylglykol. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 50 bis 1 000 Gew.%, vorzugsweise von 50 bis 200 Gew.%, bezogen auf Ausgangsstoff II.

Der Katalysator III wird zweckmäßig in einer Menge von 0,03 bis 0,15, insbesondere 0,05 bis 0,1 Mol je Mol Ausgangsstoff II verwendet. Er hat vorteilhaft einen Siedepunkt unterhalb des Dimethylolalkanals II. Bevorzugte tertiäre Amine III sind solche, in deren Formeln die einzelnen Reste R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest von 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere bei R^2 und R^3 von jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und im Falle von R^4 , R^5 oder R^6 von jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen durch Dialkylaminogruppen und/oder Hydroxygruppen, vorzugsweise durch eine Dialkylaminogruppe oder eine Hydroxygruppe substituierten, vorzugsweise in ω -Stellung substituierten Alkylrest von 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere bei R^2 und R^3 von jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und im Falle von R^4 , R^5 oder R^6 von jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen von jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe an den Dialkylaminogruppen bedeuten, darüber hinaus auch R^2 und R^3 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes, der gegebenenfalls noch ein Stickstoffatom oder ein Sauerstoffatom enthalten kann, sofern alle Reste R^4 und R^5 jeweils einen vorgenannten bevorzugten unsubstituierten oder durch Dialkylaminogruppen und/oder Hydroxygruppen substituierten Alkylrest bezeichnen oder gleichzeitig beide Reste R^4 für jeweils ein Wasserstoffatom und R^5 für den Rest



$R^6 - \overset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}} - R^6$ stehen oder gleichzeitig beide Reste R^4 jeweils einen vorgenannten bevorzugten unsubstituierten oder durch Dialkylaminogruppen und/oder Hydroxygruppen substituierten Alkylrest

und R^5 ein Wasserstoffatom bedeuten, bezeichnen können, beide Reste R^4 auch gleichzeitig jeweils ein Wasserstoffatom, wenn R^5 für den Rest



bezeichnen, bedeuten können, R^5 auch ein Wasserstoffatom, wenn R^2 für den Rest $R^6 - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{|}{|}}{C}} - R^6$ steht, bezeichnen kann. Die vorgenannten Reste und Ringe können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkyl- oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, Hydroxygruppen, substituiert sein.

Beispielsweise kommen als Katalysatoren III in Betracht:

Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-, Di-(pentyl)-, Di-(pentyl)-(2)-, Di-(pentyl)-(3)-, Di-(n-hexyl)-, Di-(n-heptyl)-, Di-(n-octyl)-, Di-(n-nonyl)-, Di-(n-decyl)-, Di-(2-äthylhexyl)-, Di-(2,2,6-trimethyl-n-pentyl)-, Di-(2-äthylpentyl)-, Di-(3-äthylpentyl)-, Di-(2,3-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2,2-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2-methylpentyl)-, Di-(3-methylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2-methylheptyl)-, Di-(3-methylheptyl)-, Di-(4-methylheptyl)-, Di-(3-äthylhexyl)-, Di-(2,2-dimethylhexyl)-, Di-(2,3-dimethylhexyl)-, Di-(2,4-dimethylhexyl)-, Di-(2,5-dimethylhexyl)-, Di-(3,3-dimethylhexyl)-, Di-(3,4-dimethylhexyl)-, Di-(2-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(3-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(2,2,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,3,3-tetramethylbutyl)-neopentylamin; entsprechende Amine mit 2 vorgenannten, aber unterschiedlichen Resten, z.B. N-Methyl-N-äthyl-N-neopentylamin; vorgenannten Neopentyl-dialkylaminen in den Bedeutungen von R^2 und R^3 analoge Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(1)-äthylamine und entsprechend in 1-Stellung

am Alkylrest disubstituierte n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-amine; Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(1')-äthyl-(N)-pyrrolidine sowie entsprechend in 1-Stellung am Alkylrest disubstituierte n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-(N)-pyrrolidine; den vorgenannten Pyrrolidinen analog substituierte Piperidine, N'-Methylpiperazine, Morpholine und analoge, am 2. Stickstoffatom durch die Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe substituierten Piperazine; N-Neopentyl-pyrrolidin, N-Neopentyl-piperidin, N-Neopentyl-N'-methyl-piperazin, N-Neopentyl-morpholin und analoge, am 2. Stickstoffatom durch die Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe substituierten Piperazine; den vorgenannten Neopentyl-(N)-dialkylaminen und Neopentyl-(N)-heterocyclen entsprechende Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(2')-n-propyl-dialkylamine und -heterocyclen sowie die analog substituierten Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-(2')-n-butylverbindungen, -(2')-äthylverbindungen und mit der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe sowohl in 2-Stellung als auch in 3-Stellung jeweils disubstituierten n-Butylverbindungen; Isopropyl-pyrrolidin, sek.-Butyl-pyrrolidin sowie analog substituierte Piperidine, N'-Methylpiperazine, Morpholine und analoge, am 2. Stickstoffatom durch die Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppe substituierten Piperazine; den vorgenannten Neopentyl-(N)-dialkylaminen entsprechend substituierte Monoalkylamine, die statt der Neopentylgruppe und einer Alkylgruppe noch 2 Isopropylgruppen oder 2 Isobutylgruppen oder 2-Isopropylgruppen, die in 1-Stellung oder in 1-Stellung und gleichzeitig in 3-Stellung durch jeweils 2 Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-gruppen substituiert sind, oder 2 Isobutylgruppen, die in ω -Stellung oder in ω, ω -Stellung durch jeweils 2 Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-,

Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butylgruppen substituiert sind, tragen; entsprechend tertiäre Amine, die in ω -Stellung in einer oder in 2 oder in allen Alkylgruppen eine Hydroxygruppe oder eine Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-aminogruppe tragen.

Bevorzugte Katalysatoren III sind: Dimethylamino-neopentanol, 3-Dimethylamino-2-methyl-2-propyl-propanol, 2,2-Dimethyl-N,N'-tetramethyl-propylendiamin-(1,3), Pyrrolidino-neopentanol, 1-Dimethylamino-neopentan, 1-Dimethylamino-2,2-dimethylolpropan, 1-Dimethylamino-2,2-dimethylolbutan, Methyl-diisobutylamin, Äthyl-diisopropylamin, Propyl-diisopropylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Propyl-diisobutylamin, n-Butyl-diisobutylamin, N-Isopropyl-pyrrolidin, N-Isobutyl-pyrrolidin, N-Isopropyl-piperidin, N-Isobutyl-piperidin, Methyl-äthylamino-neopentanol, Diäthylamino-neopentanol, Piperidino-neopentanol, 3-(Methyl-äthylamino)-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-Pyrrolidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-Piperidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-Dimethylamino-2-äthyl-2-butyl-propanol, 1-Pyrrolidino-2,2-dimethylolpropan, 1-(Methyl-äthylamino)-2,2-dimethylolpropan, 1,3-Bis-[dimethylamino]-neopentan, 1,3-Bis-[dimethylamino]-2,2-dimethyl-propanol, Methyl-äthylamino-neopentan, Äthyl-diisobutylamin, Butyl-diisopropylamin, tert.-Butyl-diisopropylamin, N-Isopropyl-morpholin, N,N'-Diisopropyl-piperazin, N-Isobutylmorpholin, N,N'-Diisobutyl-piperazin, N-tert.-Butyl-pyrrolidin, N-tert.-Butyl-piperidin, N-tert.-Butyl-morpholin.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Ausgangsstoff II, Formaldehyd, Wasser, Katalysator, gegebenenfalls zusammen mit Lösungsmittel, wird während 10 bis 240, vorzugsweise 15 bis 60 Minuten bei der Reaktionstemperatur gehalten. Dann wird aus dem Reaktionsgemisch der Endstoff in üblicher Weise, z.B. durch Destillation, abgetrennt. Diskontinuierlich führt man vorteilhaft dem Gemisch der Ausgangsstoffe unter Rühren im genannten Temperaturbereich den Katalysator so zu, daß die Reaktionswärme durch Kühlung zweckmäßig abgeführt werden kann. Man kann auch den Aldehyd II vorlegen und Formaldehyd sowie Amin III gemeinsam zugeben. Für kontinuierlichen

Betrieb sind z.B. ein mit Füllkörpern beschicktes Reaktionsrohr oder eine Rührkesselkaskade geeignet. Man kann das 2,2-Dimethylolalkanal aus dem Reaktionsprodukt durch Strippen gegebenenfalls im Überschuß eingesetzten Formaldehyds und Abdestillieren des Lösungsmittels, des Katalysators und der tiefer siedenden Nebenprodukte als Rückstand isolieren oder direkt im Reaktionsgemisch weiterverarbeiten. Unter Strippen wird hier eine Reinigung eines Stoffes von einem anderen mittels Dampfgemische, z.B. des Destillationsdampfes, entsprechend einer Definition in "Introduction to Chemical Engineering" von W.L. Badger und J.T. Banchero (McGraw-Hill Book Co. Inc. 1955), Seite 437 (letzter Absatz) verstanden. 2,2-Dimethylolalkane mit Kohlenstoffatomzahlen von $R^1 = 1$ bis 4, d.h. des Bereiches bis 2,2-Dimethylolhexanal, lassen sich überraschenderweise in der erfindungsgemäß hergestellten Form über Dünnschichtverdampfer bei Temperaturen unter 200°C und vermindertem Druck im wesentlichen unzersetzt destillieren und reinigen. Während man in allen bekannten Verfahren bei entsprechender Destillation des gewünschten 2,2-Dimethylolalkans Rückstände und uneinheitliches Destillat erhält, liefern die erfindungsgemäß hergestellten Endstoffe I in der Regel weniger als 3 Gew.% Rückstände und somit ein reineres 2,2-Dimethylolalkanal. Wie die Beispiele zeigen, können die so hergestellten Endstoffe I in einfacher Form nach den üblichen Methoden hydriert werden.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren 2,2-Dimethylolalkane I sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Trimethylolalkanen, z.B. 1-Trimethyloläthan und 1-Trimethylolpropan, technischen wichtigen Komponenten in Polyurethan- und Alkydharzen, trocknenden Ölen und Weichmachern. Sie sind ferner Ausgangsstoffe für Dimethylolcarbonsäuren wie Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbuttersäure, für Farbstoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel. Bezüglich der Verwendung wird auf vorgenannte Veröffentlichungen und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 3, Seiten 295 bis 298, hingewiesen.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

12.
Beispiel 1

Zu einem Gemisch von 488 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 144 Teilen n-Butyraldehyd gibt man unter Rühren bei 20 bis 70°C während 10 Minuten 26 Teile Dimethylamino-neopentanol zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 78°C unter Rückflußkühlung 20 Minuten weitergerührt. Durch Strippen mit Wasserdampf senkt man den Formaldehydgehalt auf 0,05 Gew.% (bezogen auf das Gemisch) und entfernt das Wasser und niedrigsiedende Anteile durch Destillation über einen Sambah-Verdampfer bei 135 bis 140°C und 10 Torr. Als Rückstand verbleiben 223 Teile rohes Dimethylolbutanal, entsprechend einer Ausbeute von 84,5 % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd. Die Destillation bei 170°C und 2 Torr ergibt 212 Teile reinen Endstoff (80,3 % der Theorie) vom Sdp. 133°C bei 1 Torr.

Durch kontinuierliche katalytische Hydrierung des reinen Endstoffs in Tetrahydrofuran (25-prozentiger Lösung) bei 110°C und 250 bar H_2 an einem Hydrierkatalysatorfestbett aus 68 Gew.% CuO, 6,4 Gew.% Mn_3O_4 , 3,6 Gew.% MoO_3 und 3 Gew.% H_3PO_4 (Katalysatorstränge von 3 mm Durchmesser) und fraktionierende Destillation erhält man 199 Teile Trimethylolpropan vom Siedepunkt 151°C bei 1 bis 2 Torr (Schmp. 53°C), entsprechend 92,4 % der Theorie, bezogen auf reinen Endstoff, bzw. 74,3 % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd.

Vergleichsbeispiele 2 und 3

Vergleichend mit Beispiel 1 werden 488 Teile 37-gewichtsprozentiger Formaldehyd und 144 Teile n-Butyraldehyd mit Hilfe der Katalysatoren K bei den Temperaturen T nach den in der Tabelle angegebenen Verfahren umgesetzt. Durch Aufarbeitung entsprechend Beispiel 1 erhält man rohes Dimethylolbutanal (RD) mit Ausbeuten A_1 % der Theorie bzw. reinen Endstoff (DMB) mit Ausbeuten A_2 % der Theorie, bezogen auf eingesetzten n-Butyraldehyd, neben R % Rückstand (bezogen auf RD). Eine Hydrierung des Endstoffs entsprechend Beispiel 1 ergibt A_3 % der Theorie an Trimethylolpropan (TMP), bezogen auf n-Butanal.

- 13 -

- 13.

T a b e l l e

Bei- spiel	K	T °C	A ₁ % RD	A ₂ % DMB	R %	A ₃ % TMP	Ver- fahren
1	Dimethylamino- neopentanol	75-80	84,5	80,3	1,6	74,3	Bei- spiel 1
2	Triäthylamin (20 Teile)	75-80	85	67	18,8	57	analog Beispiel 1
3	Triäthylamin	80	79	63	20	51	US-Patent 3 077 500 Beispiel 9

Beispiel 4

Zu einem Gemisch von 488 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 144 Teilen n-Butyraldehyd läßt man unter Rühren bei 20 bis 70°C während 10 Minuten 34 Teile Triisobutylamin zulaufen. Das Reaktionsgemisch wird bei 78°C unter Rückflußkühlung 40 Minuten weitergerührt. Die Destillation und Hydrierung gemäß Beispiel 1 ergeben 216 Teile rohes Dimethylolbutanal (81,8 % der Theorie) bzw. 207 Teile reines Dimethylolbutanal (78,4 % der Theorie) bzw. 191 Teile Trimethylolpropan, entsprechend 71 % der Theorie, bezogen auf n-Butyraldehyd.

Beispiel 5

Zu einem Gemisch von 1 625 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 720 Teilen n-Butyraldehyd läßt man unter Rühren bei 20 bis 80°C während 15 Minuten 130 Teile Dimethylamino-neopentanol zulaufen. Das Reaktionsgemisch wird bei 80 bis 83°C unter Rückfluß 30 Minuten weitergerührt. Man destilliert über einen Sambay-Verdampfer bei 135°C und 10 Torr und erhält als Rückstand

14.
909 Teile rohes Dimethylolbutanal (68,9 % der Theorie) und 1 350 Teile eines zweiphasigen Destillats. Man stellt die wäßrige Phase auf pH 8 ein, destilliert im Wasser gelöste organische Anteile bis zu einer Sumpftemperatur von 100°C bei Normaldruck ab und vereinigt das Destillat mit der organischen Phase. Durch fraktionierende Destillation des Gemisches erhält man 195 Teile einer Fraktion vom Siedebereich 60 bis 95°C mit einem Gehalt von 40 Teilen n-Butyraldehyd (5,6 Gew.% des Gesamtausgangsstoffs) und 150 Teilen α -Äthylacrolein (17,8 Gew.%, bezogen auf n-Butyraldehyd). Man setzt 190 Teile 37-gewichtsprozentigen Formaldehyd und 25 Teile Dimethylamino-neopentanol zu und erhitzt unter Rühren 5 Stunden auf 60 bis 82°C. Nach Abdestillieren niedrigsiedender Anteile bei 135°C und 10 Torr über einen Sambay erhält man 226 Teile rohes Dimethylolbutanal als Rückstand. Gesamtausbeute: 1 135 Teile Dimethylolbutanal, entsprechend 85,5 % der Theorie, bezogen auf n-Butyraldehyd. Durch Hydrierung und fraktionierende Destillation gemäß Beispiel 1 erhält man 1 010 Teile Trimethylolpropan vom Siedepunkt 150 bis 152°C bei 1 bis 2 Torr (Schmp. 52°C), entsprechend 75,3 % der Theorie, bezogen auf n-Butyraldehyd.

Beispiel 6

Zu einem Gemisch von 1 220 Teilen 37-gewichtsprozentigem Formaldehyd und 290 Teilen Propionaldehyd gibt man unter Rühren bei 20 bis 70°C während 15 Minuten 26 Teile Dimethylamino-neopentanol zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 75 bis 80°C 30 Minuten weitergerührt. Durch Strippen mit Wasserdampf senkt man den Formaldehydgehalt auf 0,05 Gew.% (bezogen auf das Gemisch) und entfernt das Wasser und niedrigsiedende Anteile durch Destillation über einen Sambay-Verdampfer bei 125°C und 10 Torr. Als Rückstand verbleiben 504 Teile 2,2-Dimethylolpropanal (roh), entsprechend 85,4 % der Theorie, bezogen auf Propionaldehyd. Die Destillation bei 140 bis 150°C und 1 bis 2 Torr ergibt 484 Teile Dimethylolpropanal vom Siedepunkt 125°C bei 1 bis 2 Torr, entsprechend 82 % der Theorie, bezogen auf Propionaldehyd. Die Hydrierung des Dimethylolpropanals in Methanol ent-

2507461

- 15 -

O.Z. 31 164

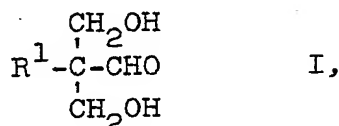
sprechend Beispiel 1 liefert eine Lösung von 465 Teilen Trimethyloläthan. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Diisopropylketon erhält man 454 Teile Trimethyloläthan vom Schmelzpunkt 196°C , entsprechend 75,6 % der Theorie, bezogen auf Propionaldehyd.

-16-

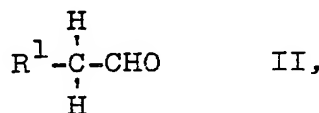
609836/0915

Patentanspruch

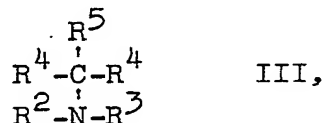
Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylolalkanalen der Formel



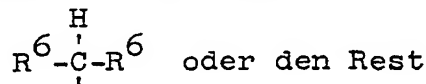
worin R^1 einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde der Formel



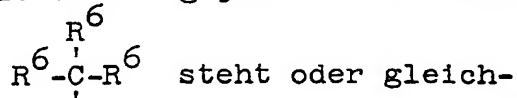
worin R^1 die vorgenannte Bedeutung hat, mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiären Aminen der Formel



worin die einzelnen Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, darüber hinaus auch R^2 und R^3 zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom Glieder eines heterocyclischen Ringes, sofern alle Reste R^4 und R^5 jeweils einen aliphatischen Rest bezeichnen oder gleichzeitig beide Reste R^4 für jeweils ein Wasserstoffatom und R^5 für den Rest



$\begin{array}{c} \text{R}^6 \\ | \\ \text{R}^6-\text{C}-\text{R}^6 \\ | \end{array}$ stehen oder gleichzeitig beide Reste R^4 jeweils einen aliphatischen Rest und R^5 ein Wasserstoffatom bedeuten, bezeichnen können, beide Reste R^4 auch gleichzeitig jeweils ein Wasserstoffatom, wenn R^5 für den Rest



2507461

O.Z. 31 164

- 14 -

zeitig R^5 den Rest $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ R^6 - \text{C} - R^6 \\ | \end{array}$ und R^2 den Rest $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ R^6 - \text{C} - R^6 \\ | \end{array}$. 14.

oder den Rest $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ R^6 - \text{C} - R^6 \\ | \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ | \end{array}$ bezeichnen, bedeuten können,

R^5 auch ein Wasserstoffatom, wenn R^2 für den Rest $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ R^6 - \text{C} - R^6 \\ | \end{array}$

steht, bezeichnen kann, die einzelnen Reste R^6 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, als Katalysatoren umgesetzt.

BASF Aktiengesellschaft

ll

8a

PATENT SPECIFICATION

(11) 1 535 826

1 535 826

- (21) Application No. 6752/76 (22) Filed 20 Feb. 1976
 (31) Convention Application No. 2507461
 (32) Filed 21 Feb. 1975 in
 (33) Federal Republic of Germany (DE)
 (44) Complete Specification published 13 Dec. 1978
 (51) INT CL² C07C 47/19/31/18 47/20
 (52) Index at acceptance

C2C 200 20Y 248 30Y 350 360 361 36Y 382 43X 507 509 50Y
 54X 569 633 643 65Y 66Y TH TJ YP

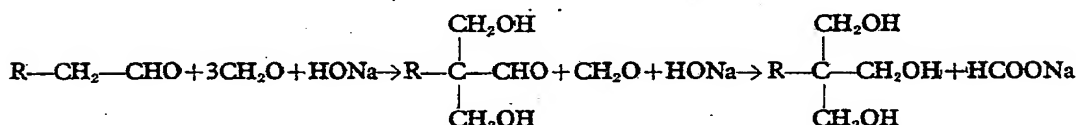


(54) MANUFACTURE OF α,α -DIMETHYLOL-SUBSTITUTED ALIPHATIC ALDEHYDES

(71) We, BASF AKTIENGESELLSCHAFT, a German Joint Stock Company of 6700 Ludwigshafen, Federal Republic of Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following Statement:—

The present invention relates to a process for the manufacture of α,α -dimethylol-substituted aliphatic aldehydes by reaction of an aldehyde with formaldehyde in the presence of a base.

German Printed Application 1,154,080 discloses the reaction of aldehydes, containing at least 3 carbon atoms and containing 2 hydrogen atoms in the α -position, with formaldehyde in the presence of basic compounds, e.g. alkali metal hydroxides or alkaline earth metal hydroxides, to give trimethylolalkanes. The reaction can be represented by the following equation:



In this reaction, dimethylolaldehydes are formed as transient intermediates, which react with formaldehyde and the base, in a Cannizzaro reaction, to give trimethylol compounds and a formate. The disadvantage of this process is that at least stoichiometric amounts of formates are formed as by-products. Because of the fact that they cause decomposition, the salts must be removed completely before the trimethylol compounds are purified by distillation, and these salts are a serious environmental problem, particularly in large-scale production. It is not possible to manufacture pure dimethylolaldehydes satisfactorily by this method, since substantial amounts of formaldehyde undergo a Cannizzaro reaction with the alkanal in the presence of the basic catalyst, and mixtures of components which are difficult to separate are formed.

German Published Application 1,952,738 discloses the use of lower tertiary organic amines as catalysts for the reaction of n-butyraldehyde with formaldehyde. In the examples, the use of trimethylamine and triethylamine is illustrated. In the description, only these two compounds are mentioned individually; from the statements made (page 3, 1st paragraph) it is merely possible to assume that straight chain trialkylamines, preferably with identical alkyl radicals, can be used. In this process, again, the formation of formates is neither avoided nor reduced. The advantage that the salt is more easily removable is counter-balanced by the increased effort required to regenerate the base. The process is unsatisfactory in respect of yield and purity of the products.

U.S. Patent 3,077,500 discloses the reaction of aldehydes in the presence of tertiary amines and a basic anion exchanger, to give corresponding aldols; the patent teaches that, as a rule, the amine serves to maintain the catalytic activity of the exchanger resin. In the absence of the exchanger, the catalytic action of the amine alone is less; the conjoint use of the amine and the exchanger is emphasized particularly for the case of reactions carried out at atmospheric pressure. The process can also be carried out in the absence of the amine. All the amines mentioned in the description are straight-chain amines and the examples only illustrate the use of

trimethylamine and triethylamine. The examples further show that amines without the exchanger are only used in the case of the auto-condensation of a single aldehyde or of the condensation of formaldehyde with a ketone. Thus, e.g., the patent teaches that triethylamine brings about the auto-condensation of butyraldehyde (Example 9). Examples 10 and 11 show that with formaldehyde only one methylol group is condensed onto acetone or onto methyl ethyl ketone in the presence of triethylamine and in the absence of exchangers, even though there are other hydrogen atoms in the α -position to the carbonyl group and therefore further condensation would be possible.

In the reaction of aldehydes, containing 2 hydrogen atoms in the α -position, with formaldehyde, equilibria exist between the possible aldol-forming reactions and side reactions, e.g. elimination of water in the α,β -positions; in addition to the end products, a range of other products, in some cases of higher molecular weight, e.g. aldols and ether aldehydes, are formed. Hydrogenation of the reaction mixture gives trimethylol compounds contained in heterogeneous mixtures, from which they are difficult to isolate.

We have found that an advantageous method of obtaining an α,α -dimethylol-substituted aliphatic aldehyde of the formula



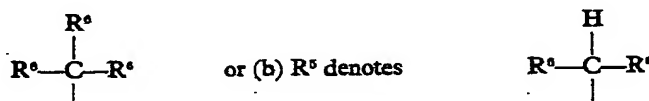
where R^1 is an aliphatic radical, by reaction of an aldehyde with formaldehyde in the presence of a base, is to react an aldehyde of the formula



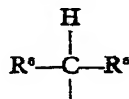
where R^1 has the above meaning, with formaldehyde in the presence of a tertiary amine catalyst of the formula



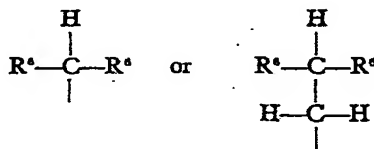
where R^2 and R^3 separately are identical or different aliphatic radicals, or together form with the linking nitrogen atom a heterocyclic ring and R^4 and R^5 are identical or different aliphatic radicals, and in addition R^4 may denote hydrogen if (a) R^5 denotes



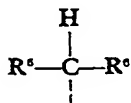
and $\text{R}^2 + \text{R}^3 +$ the linking N atom form a heterocyclic ring or (c) R^5 denotes



and R^2 denotes

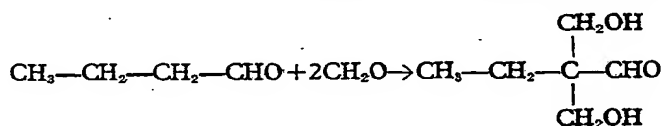


and (ii) R^5 may denote hydrogen if (a) $R^2 + R^3 +$ the linking N atom form a heterocyclic ring and R^4 denotes an aliphatic radical or (b) R^4 denotes an aliphatic radical and R^2 denotes



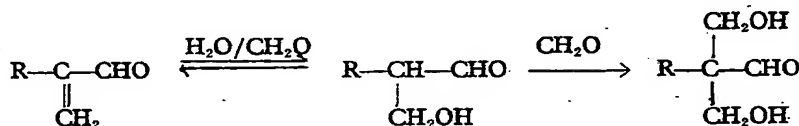
R^6 throughout denoting an aliphatic radical and individual radicals R^6 and individual radicals R^4 being identical or different.

When n-butyraldehyde is used, the reaction can be represented by the following equation:



Compared to the conventional process, the process according to the invention is able to give α, α -dimethylol-substituted aliphatic aldehydes more economically and more simply, in most cases in better yield, and in higher purity. In view of the purification operations required in the conventional processes the process of the invention generally gives a higher space-time yield of the overall operation, particularly on an industrial scale. The formation of by-products is substantially reduced and mixtures containing by-products which are difficult to remove are not formed to a substantial degree. By-products formed are small amounts of the corresponding α -substituted acrolein and α -substituted alkenal as well as trimethylol-substituted aliphatic compound and N, N, N -trisubstituted ammonium formates.

Surprisingly, the formation of α -substituted acroleins is reversible under the conditions according to the invention; reaction of the acrolein with water and formaldehyde in the presence of the amine III gives α, α -dimethylol-substituted aliphatic aldehyde via α -monomethylol-substituted aliphatic aldehyde:



The α -substituted acroleins, which are the most important by-products formed, can thus be converted together with the dimethylol aldehydes, e.g. by hydrogenation, to industrially valuable α -substituted alkanols, or can be recycled to the synthesis of the dimethylol aldehyde. Trisubstituted ammonium formates can be isolated by distillation if their boiling point is sufficiently low, but when a trimethylol compound is to be produced, the said formates can, without disadvantage, be introduced into the hydrogenation reactor together with the dimethylolaldehyde, and as a rule undergo an advantageous degradation, with liberation of the tert.-amine III. Thus, a further advantage of the process according to the invention compared to the conventional processes is that the by-products formed can be removed easily and can be converted into industrially useful products. All these advantageous results are surprising in the light of the prior art. In the light of U.S. Patent 3,077,500, low yields, or at least poorer yields of end product, and the formation of heterogeneous mixtures containing aldols formed by auto-condensation of the aldehyde, and monomethylol compounds, would have been expected. It is especially surprising that particularly the branched alkylamines used according to the invention are exceptionally selective catalysts for the reaction according to the invention.

The starting materials II are reacted with a stoichiometric amount or an excess of formaldehyde, preferably using a molar ratio of from 1 to 8 moles, and especially 2 to 4 moles, of formaldehyde per mole of starting material II. Preferred starting materials II and accordingly preferred end products I are those where R^1 is linear alkyl of 1 to 6 carbon atoms. The above alkyl radicals can further be substituted by groups which are inert under the reaction conditions, e.g. alkyl or alkoxy, each of 1 to 3 carbon atoms.

Examples of suitable starting materials II are 3-ethyl-, 3-n-propyl-, 3-isopropyl-, 3-n-butyl-, 3-isobutyl-, 3-sec.-butyl-, 3-tert.-butyl-, butanal and corresponding -n-pentanal, -n-hexanal and -n-heptanal; 4-ethyl-, 4-n-propyl-, 4-isopropyl-, 4-n-butyl-, 4-isobutyl-, 4-sec.-butyl-, and 4-tert.-butyl-, pentanal, -n-hexanal and -n-heptanal; 5-ethyl-, 5-n-propyl-, 5-isopropyl-, 5-n-butyl-, 5-isobutyl-, 5-sec.-butyl- and 5-tert.-butyl-, n-hexanal and -n-heptanal; 3-methyl-hexanal and 3-methyl-heptanal; 4-methyl-pentanal, 4-methyl-heptanal, 5-methyl-hexanal and 5-methyl-heptanal; 3,3,5-trimethyl-n-pentyl-, 3,3-diethylpentyl-, 4,4-diethylpentyl-, 3,3-dimethyl-n-butyl-, 3,3-dimethyl-n-pentyl-, 5,5-dimethylheptyl-, 3,3-dimethylheptyl-, 3,3,4-trimethylpentyl-, 3,4-dimethylheptyl-, 3,5-dimethylheptyl-, 4,4-dimethylheptyl-, 3,3-diethylhexyl-, 4,4-dimethylhexyl-, 4,5-dimethylhexyl-, 3,4-dimethylhexyl-, 3,5-dimethylhexyl-, 3,3-dimethylhexyl-, 3,4-diethylhexyl-, 3-methyl-4-ethylpentyl-, 3-methyl-4-ethylhexyl-, 3,3,4-trimethylpentyl-, 3,4,4-trimethylpentyl-, 3,3,4-trimethylhexyl-, 3,4,4-trimethylhexyl- and 3,3,4,4-tetramethylpentyl- aldehyde; propanal, n-butanal, n-pentanal, 3-methylbutanal, n-hexanal, 3-methylpentanal, n-heptanal, 4-methyl-hexanal and n-octanal are preferred.

The reaction is in general carried out at from 15 to 120°C, preferably from 30 to 90°C and especially from 40 to 85°C, under reduced pressure, superatmospheric pressure or atmospheric pressure, preferably the latter, and batchwise or continuously. In general, water is used as the reaction medium, in most cases in the form of an aqueous formaldehyde solution, preferably containing from 20 to 40 percent by weight of formaldehyde. In total, the amount of water used can be from 20 to 80% by weight, advantageously from 40 to 60% by weight, based on total starting mixture. If desired, an organic solvent which is inert under the reaction conditions and preferably is readily miscible with water may also be present; advantageous solvents are cyclic ethers, e.g. tetrahydrofuran and dioxane, esters, e.g. methyl acetate, ethyl acetate and methyl propionate, and alkanols, e.g. ethanol, methanol, glycol, ethylene glycol monoethyl ether and methylglycol. Suitable amounts of solvent to use are from 50 to 1,000% by weight, preferably from 50 to 200% by weight, based on starting material II.

Suitable amounts of catalyst III are from 0.03 to 0.15 mole, especially from 0.05 to 0.1 mole, per mole of starting material II. It is advantageous if the catalyst has a boiling point below that of the dimethylolalkanal II. Preferred tertiary amines are those defined above of the formula III where any aliphatic radical R², R³, R⁴, R⁵ or R⁶ is alkyl of 1 to 7 carbon atoms, more preferably of 1 to 5 carbon atoms in the case of R² and R³ and of 1 to 3 carbon atoms in the case of R⁴, R⁵ and R⁶, optionally substituted by one or more dialkylamino groups and/or hydroxyl groups, preferably by one dialkylamino group or one hydroxyl group, preferably in the ω-position, the alkyl groups of any dialkylamino groups being identical or different and each being of 1 to 5 carbon atoms, and where any heterocyclic ring formed by R² and R³ and the linking nitrogen atom has 5 or 6 ring members, which may include a further nitrogen atom or an oxygen atom, and may further be substituted by one or more groups which are inert under the reaction conditions, e.g. alkyl or alkoxy groups each of 1 to 3 carbon atoms, dialkylamino groups each of 1 to 3 carbon atoms per alkyl, and hydroxyl groups.

Examples of suitable catalysts III are N,N-di-(methyl)-, N,N-di-(ethyl)-, N,N-di-(n-propyl)-, N,N-di-(isopropyl)-, N,N-di-(n-butyl)-, N,N-di-(isobutyl)-, N,N-di-(sec.-butyl)-, N,N-di-(tert.-butyl)-, N,N-di-(n-pentyl)-, N,N-di-(pentyl-2)-, N,N-di-(pentyl-3)-, N,N-di-(n-hexyl)-, N,N-di-(n-heptyl)-, N,N-di-(n-octyl)-, N,N-di-(n-nonyl)-, N,N-di-(n-decyl)-, N,N-di-(2-ethylhexyl)-, N,N-di-(2,2,6-trimethyl-n-pentyl)-, N,N-di-(2-ethylpentyl)-, N,N-di-(3-ethylpentyl)-, N,N-di-(2,3-dimethyl-n-butyl)-, N,N-di-(2,2-dimethyl-n-butyl)-, N,N-di-(2-methylpentyl)-, N,N-di-(3-methylpentyl)-, N,N-di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, N,N-di-(2-methylheptyl)-, N,N-di-(3-methylheptyl)-, N,N-di-(4-methylheptyl)-, N,N-di-(3-ethylhexyl)-, N,N-di-(2,2-dimethylhexyl)-, N,N-di-(2,3-dimethylhexyl)-, N,N-di-(2,4-dimethylhexyl)-, N,N-di-(2,5-dimethylhexyl)-, N,N-di-(3,3-dimethylhexyl)-, N,N-di-(3,4-dimethylhexyl)-, N,N-di-(2-methyl-3-ethylpentyl)-, N,N-di-(3-methyl-3-ethylpentyl)-, N,N-di-(2,2,3-trimethylpentyl)-, N,N-di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, N,N-di-(2,3,3-trimethylpentyl)-, N,N-di-(2,3,4-trimethylpentyl)- and N,N-di-(2,2,3,3-tetramethylbutyl)-neopentylamine; corresponding amines with 2 of the above radicals which however differ from one another, e.g. N-methyl-N-ethyl-neopentylamine; 1,1-dimethyl-, 1,1-diethyl-, 1,1-di-n-propyl-, 1,1-diisopropyl-, 1,1-di-n-butyl-, 1,1-diisobutyl-, 1,1-di-sec.-butyl- and 1,1-di-tert.-butylethylamines having substituents R² and R³ on the nitrogen atom corresponding to those on the neopentyl-dialkylamines mentioned above; n-propylamines, isopropylamines, n-butylamines, isobutylamines, sec.-butylamines and tert.-butylamines as far as possible cor-

respondingly substituted in the 1-position of the alkyl radical and also correspondingly disubstituted on the nitrogen atom; N-(1,1-dimethyl-ethyl)-, N-(1,1-diethyl-ethyl)-, N-(1,1-di-n-propyl-ethyl)-, N-(1,1-diisopropyl-ethyl)-, N-(1,1-di-n-butyl-ethyl)-, N-(1,1-diisobutyl-ethyl)-, N-(1,1-di-sec.-butyl-ethyl)- and N-(1,1-di-tert.-butyl-ethyl)-pyrrolidines as well as N-n-propyl-, N-isopropyl-, N-n-butyl-, N-isobutyl-, N-sec.-butyl- and N-tert.-butyl-pyrrolidines as far as possible correspondingly substituted in the 1-position of the alkyl radical; piperidines, N'-methylpiperazines and morpholines substituted analogously to the above pyrrolidines, and analogous piperazines substituted at the 2nd nitrogen atom by the ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec.-butyl or tert.-butyl group, N-neopentyl-pyrrolidine, N-neopentyl-piperidine, N-neopentyl-N'-methyl-piperazine, N-neopentyl-morpholine and analogous piperazine substituted at the 2nd nitrogen atom by the ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec.-butyl or tert.-butyl group; 2,2-diethyl-, 2,2-di-n-propyl-, 2,2-diisopropyl-, 2,2-di-n-butyl-, 2,2-diisobutyl-, 2,2-di-sec.-butyl- and 2,2-di-tert.-butyl-n-propyl-dialkylamines and -heterocyclics corresponding to the above N-neopentyl-dialkylamines and N-neopentyl-heterocyclics, as well as the analogously substituted 2,2-dimethyl-, 2,2-diethyl-, 2,2-n-propyl-, 2,2-diisopropyl-, 2,2-di-n-butyl-, 2,2-diisobutyl-, 2,2-di-sec.-butyl- and 2,2-di-tert.-butyl-n-butyl compounds and -ethyl compounds, and n-butyl compounds which are disubstituted by the methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec.-butyl or tert.-butyl group both in the 2-position and in the 3-position; isopropyl-pyrrolidine, sec.-butyl-pyrrolidine and analogously substituted piperidines, N'-methyl-piperazines, morpholines and piperazines which are analogously substituted at the 2nd nitrogen atom by the ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec.-butyl or tert.-butyl group; monoalkylamines, substituted correspondingly to the above N-neopentyl-dialkylamines, which in place of the neopentyl group and an alkyl group carry 2 isopropyl groups or 2 isobutyl groups or 2 isopropyl groups which are substituted in the 1-position, or in the 1-position and at the same time in one or both of the ω -positions, by, in each case, 2 methyl, 2 ethyl, 2 n-propyl, 2 isopropyl, 2 n-butyl, 2 isobutyl, 2 sec.-butyl or 2 tert.-butyl groups, or 2 isobutyl groups which are substituted in one or both of the ω -positions by, in each case, 2 methyl, 2 ethyl, 2 n-propyl, 2 isopropyl, 2 n-butyl, 2 isobutyl, 2 sec.-butyl or 2 tert.-butyl groups; and corresponding tertiary amines which carry a hydroxyl group, or a dimethylamino, diethylamino, di-n-propylamino, diisopropylamino, di-n-butylamino, diisobutylamino, di-sec.-butylamino or di-tert.-butylamino group in the ω -position of 1 or 2 or all alkyl groups.

Preferred catalysts III are dimethylamino-neopentanol, 3-dimethylamino-2-methyl-2-propyl-propanol, 2,2-dimethyl-N,N'-tetramethyl-1,3-propylenediamine, pyrrolidino-neopentanol, 1-dimethylamino-neopentane, 1-dimethylamino-2,2-dimethylolpropane, 1-dimethylamino-2,2-dimethylolbutane, methyl-diisobutylamine, ethyl-diisopropylamine, propyl-diisopropylamine, triisopropylamine, triisobutylamine, propyl-diisobutylamine, n-butyl-diisobutylamine, N-isopropyl-pyrrolidine, N-isobutyl-pyrrolidine, N-isopropyl-piperidine, N-isobutyl-piperidine, methyl-ethylamino-neopentanol, diethylamino-neopentanol, piperidino-neopentanol, 3-(methyl-ethylamino)-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-pyrrolidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-piperidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-dimethylamino-2-ethyl-2-butyl-propanol, 1-pyrrolidino-2,2-dimethylolpropane, 1-(methyl-ethylamino)-2,2-dimethylolpropane, 1,3-bis-[dimethylamino]-neopentane, 1,3-bis-[dimethylamino]-2,2-dimethylpropanol, methyl-ethylamino-neopentane, ethyl-diisobutylamine, butyl-diisopropylamine, tert.-butyl-diisopropylamine, N-isopropyl-morpholine, N,N'-diisopropyl-piperazine, N-isobutyl-morpholine, N,N'-diisobutyl-piperazine, N-tert.-butyl-pyrrolidine, N-tert.-butyl-piperidine and N-tert.-butyl-morpholine.

The reaction can be carried out as follows: a mixture of starting material II, formaldehyde, water and catalyst, if appropriate together with solvent, is kept at the reaction temperature for from 10 to 240 minutes, preferably from 15 to 60 minutes. The end product is then isolated from the reaction mixture in the usual manner, for example by distillation. An advantageous method of batchwise operation is to introduce the catalyst into the mixture of the starting materials, whilst this mixture is stirred within the stated temperature range, at a rate such that the heat of reaction can suitably be removed by cooling. It is also possible to take the aldehyde II and add formaldehyde and amine III conjointly thereto. For continuous operation, it is possible to use, e.g., a packed reaction tube or a stirred kettle cascade. The dimethylol-aldehyde product I can be isolated from the reaction product by stripping off any excess formaldehyde and distilling off the solvent, the catalyst and the lower-boiling by-products, the dimethylol aldehyde being left as the residue; alternatively, the dimethylol aldehyde can be subjected to further conversion, e.g. hydrogenation, directly

in the reaction mixture. The term "stripping" is used to denote purifying a material by removing another material in the form of a vapor mixture, e.g. the distillation vapor, in accordance with the definition in "Introduction to Chemical Engineering" by W. L. Badger and J. T. Banchero (McGraw-Hill Book Co. Inc. 1955), page 437, last paragraph. Surprisingly, dimethylolaldehydes I where R¹ is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, i.e. up to 2,2-dimethylolhexanal, in the form produced according to the invention, can be distilled substantially without decomposition, and purified, on thin film evaporators at below 200°C, under reduced pressure. Whilst in all conventional processes a similar distillation of the desired dimethylol aldehyde I leaves residues and gives a distillate which is not a single substance, the end products I manufactured according to the invention as a rule leave less than 3% by weight of residues and thus give a purer dimethylol aldehyde. As may be seen from the Examples, the end products I manufactured in this way can be hydrogenated to trimethylol compounds R¹-C(CH₂OH)₃ simply and in accordance with conventional methods.

The dimethylol aldehydes I which may be manufactured by the process of the invention are valuable intermediates for the manufacture of trimethylol compounds, e.g. 1-trimethylolethane and 1-trimethylolpropane, which are industrially important components of polyurethane resins, alkyd resins, drying oils and plasticizers. They are, furthermore, starting materials for dimethylolcarboxylic acids, e.g. dimethylolpropionic acid and dimethylolbutyric acid, for dyes and for pesticides. Regarding their uses, reference may be made to the publications mentioned above and to Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Volume 3, pages 295 to 298.

In the Examples, parts are by weight.

EXAMPLE 1

26 parts of dimethylaminoneopentanol are added in the course of 10 minutes to a mixture of 488 parts of 37 per cent strength by weight formaldehyde and 144 parts of n-butyraldehyde whilst stirring at from 20 to 70°C. The reaction mixture is then stirred for a further 20 minutes at 78°C under reflux. The formaldehyde content is lowered to 0.05% by weight (based on the mixture) by stripping with steam, and the water and low-boiling constituents are removed by distillation, using a Sambay evaporator, at from 135 to 140°C and 10 mm Hg. 223 parts of crude dimethylolbutanal, corresponding to a yield of 84.5% of theory, based on n-butyraldehyde employed, are left as the residue. Distillation at 170°C and 2 mm Hg gives 212 parts of pure end product (80.3% of theory) of boiling point 133°C at 1 mm Hg.

Continuous catalytic hydrogenation of the pure end product in tetrahydrofuran (25 percent strength solution) at 110°C and 250 bars pressure of H₂, over a fixed bed hydrogenation catalyst consisting of 68% by weight of CuO, 6.4% by weight of Mn₂O₃, 3.6% by weight of MoO₃ and 3% by weight of H₃PO₄ (3 mm diameter catalyst extrudates), and fractional distillation, gives 199 parts of trimethylolpropane of boiling point 151°C at 1—2 mm Hg (melting point 53°C), corresponding to 92.4% of theory, based on pure end product, or 74.3% of theory, based on n-butyraldehyde employed.

COMPARATIVE EXAMPLES 2 AND 3

By way of comparison with Example 1, 488 parts of 37 per cent strength by weight formaldehyde and 144 parts of n-butyraldehyde are reacted with the aid of catalysts K at temperatures T, using the processes shown in the Table. Working up analogously to Example 1 gives crude dimethylolbutanal (CD) in yields of A₁% of theory, or pure end product (DMB) in yields of A₂% of theory, based on n-butyraldehyde employed, in addition to R% of residue (based on CD). Hydrogenation of the end product analogously to Example 1 gives A₃% of theory of trimethylolpropane (TMP), based on n-butanol.

TABLE

Example	K	T°C	A ₁ % CD	A ₂ % DMB	R %	A ₃ % TMP	Process
1	Dimethylaminoneopentanol	75-80	84.5	80.3	1.6	74.3	Example 1
2	Triethylamine (20 parts)	75-80	85	67	18.8	57	analogously to Example 1
3	Triethylamine	80	79	63	20	51	U.S. Patent 3,077,500 Example 9

EXAMPLE 4

34 parts of triisobutylamine are run into a mixture of 488 parts of 37 per cent strength by weight formaldehyde and 144 parts of n-butyraldehyde in the course of 10 minutes whilst stirring at from 20 to 70°C. The reaction mixture is then stirred for a further 40 minutes at 78°C under reflux. Distillation and hydrogenation analogously to Example 1 give 216 parts of crude dimethylolbutanal (81.8% of theory) or 207 parts of pure dimethylolbutanal (78.4% of theory) or 191 parts of trimethylolpropane, corresponding to 71% of theory, based on n-butyraldehyde.

EXAMPLE 5

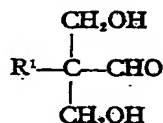
130 parts of dimethylaminoneopentanol are run into a mixture of 1,625 parts of 37 percent strength by weight formaldehyde and 720 parts of n-butyraldehyde in the course of 15 minutes whilst stirring at from 20 to 80°C. The reaction mixture is then stirred for a further 30 minutes at from 80 to 83°C under reflux. The mixture is distilled using a Sambay evaporator, at 135°C and 10 mm Hg, giving a residue of 909 parts of crude dimethylolbutanal (68.9% of theory) and 1,350 parts of a two-phase distillate. The aqueous phase is brought to pH 8, organic constituents dissolved in the water are distilled off up to a bottom temperature of 100°C, under atmospheric pressure, and the distillate is combined with the organic phase. Fractional distillation of the mixture gives 195 parts of a fraction of boiling range 60—95°C, containing 40 parts of n-butyraldehyde (5.6% by weight of the total starting material) and 150 parts of α-ethylacrolein (17.8% by weight, based on n-butyraldehyde). 190 parts of 37 per cent strength by weight formaldehyde and 25 parts of dimethylamino-neopentanol are added and the mixture is heated at from 60 to 82° for 5 hours, whilst stirring. After distilling off the low-boiling constituents at 135°C and 10 mm Hg, using a sambay evaporator, 226 parts of crude dimethylolbutanal are obtained as the residue. Total yield: 1,135 parts of dimethylolbutanal, corresponding to 85.5% of theory, based on n-butyraldehyde. Hydrogenation and fractional distillation according to Example 1 give 1,010 parts of trimethylolpropane of boiling point 150—152°C at 1—2 mm Hg (melting point 52°C), corresponding to 75.3% of theory, based on n-butyraldehyde.

EXAMPLE 6

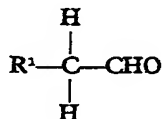
26 parts of dimethylamino-neopentanol are added in the course of 15 minutes to a mixture of 1,220 parts of 37 per cent strength by weight formaldehyde and 290 parts of propionaldehyde whilst stirring at from 20 to 70°C. The reaction mixture is stirred for a further 30 minutes at from 75 to 80°C. The formaldehyde content is lowered to 0.05% by weight (based on the mixture) by stripping with steam and the water and low-boiling constituents are removed by distillation, using a Sambay evaporator at 125°C and 10 mm Hg. 504 parts of crude 2,2-dimethylolpropanal, corresponding to 85.4% of theory, based on propionaldehyde, are left as the residue. Distillation at 140—150°C and 1—2 mm Hg gives 484 parts of dimethylolpropanal of boiling point 125°C at 1—2 mm Hg, corresponding to 82% of theory, based on propionaldehyde. Hydrogenation of the dimethylolpropanal in methanol, analogously to Example 1, gives a solution of 465 parts of trimethylolethane. On distilling off the solvent, and recrystallizing the residue from diisopropyl ketone, 454 parts of trimethylolethane of melting point 196°C are obtained, corresponding to 75.6% of theory, based on propionaldehyde.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the manufacture of an α,α-dimethylol-substituted aliphatic aldehyde of the formula



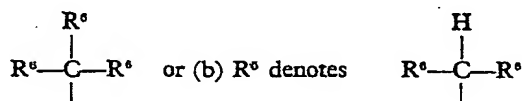
where R¹ is an aliphatic radical, by reaction of an aldehyde with formaldehyde in the presence of a base, wherein an aldehyde of the formula



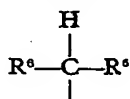
where R^1 has the above meaning, is reacted with formaldehyde in the presence as catalyst of a tertiary amine base of the formula



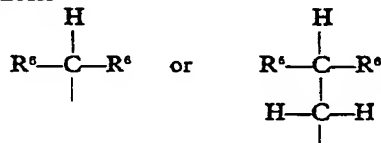
where R^2 and R^3 separately are identical or different aliphatic radicals or together form with the linking nitrogen a heterocyclic ring, and R^4 and R^5 are identical or different aliphatic radicals, and in addition (i) R^4 may denote hydrogen if (a) R^5



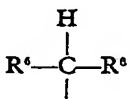
and $R^2 + R^3 +$ the linking N atom form a heterocyclic ring or R^5 denotes



and simultaneously R^2 denotes



and (ii) R^5 may denote hydrogen if (a) $R^2 + R^3 +$ the linking N atom form a heterocyclic ring and R^4 denotes an aliphatic radical or (b) R^4 denotes an aliphatic radical and R^2 denotes



R^5 throughout denoting an aliphatic radical and individual radicals R^4 and individual radicals R^5 being identical or different.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the reaction is carried out using from 1 to 8 moles of formaldehyde per mole of starting material II.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the reaction is carried out at from 15 to 120°C.

4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the reaction is carried out at from 30 to 90°C.

5. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the reaction is carried out at from 40 to 85°C.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the reaction is carried out with an aqueous formaldehyde solution of from 20 to 40 per cent strength by weight.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the reaction is carried out with an organic, readily water-miscible solvent which is inert under the reaction conditions.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the reaction is carried out with from 50 to 1,000% by weight, based on starting material II, of an organic, readily water-miscible solvents which is inert under the reaction conditions.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein, in the formula of starting material II, R^1 is linear alkyl of 1 to 6 carbon atoms optionally substituted by one or more alkyl or alkoxy groups of 1 to 3 carbon atoms.

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the reaction is carried out with from 0.03 to 0.15 mole of the catalyst III per mole of starting material II.

11. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the reaction is carried out with from 0.05 to 0.1 mole of the catalyst III per mole of starting material II.

12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, wherein the reaction is carried out in the presence as catalyst of a tertiary amine as defined in claim 1 in which any aliphatic radical III, where the alkyl of 1 to 7 carbon atoms optionally substituted by one or more dialkylamino groups and/or hydroxyl groups, the alkyl groups of any dialkylamino groups being identical or different and each being of 1 to 5 carbon atoms, and any heterocyclic ring formed by R² and R³ together with the linking nitrogen atom has 5 or 6 ring members, which may include a further nitrogen atom or an oxygen atom and may further be substituted by one or more alkyl or alkoxy groups, in each case of 1 to 3 carbon atoms, dialkylamino groups, in each case of 1 to 3 carbon atoms per alkyl, or hydroxyl groups.

13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, wherein the reaction is carried out in the presence as catalyst of dimethylamino-neopentanol, 3-dimethylamino-2-methyl-2-propyl-propanol, 2,2-dimethyl-N,N'-tetramethyl-1,3-propylenediamine, pyrrolidino-neopentanol, 1-dimethylamino-neopentane, 1-dimethylamino-2,2-dimethylolpropane, 1-dimethylamino-2,2-dimethylolbutane, methyl-diisobutylamine, ethyl-diisopropylamine, propyl-diisopropylamine, triisopropylamine, triisobutylamine, propyl-diisobutylamine, n-butyl-diisobutylamine, N-isopropyl-pyrrolidine, N-isobutyl-pyrrolidine, N-isopropyl-piperidine, N-isobutyl-piperidine, methyl-ethylamino-neopentanol, diethylamino-neopentanol, piperidino-neopentanol, 3-(methyl-ethylamino)-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-pyrrolidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-piperidino-2-methyl-2-propyl-propanol, 3-dimethylamino-2-ethyl-2-butyl-propanol, 1-pyrrolidino-2,2-dimethylolpropane, 1-(methyl-ethylamino)-2,2-dimethylolpropane, 1,3-bis-[dimethylamino]neopentane, 1,3-bis-[dimethylamino]-2,2-dimethyl-propanol, methyl-ethylamino-neopentane, ethyl-diisobutylamine, butyl-diisopropylamine, tert-butyl-diisopropylamine, N-isopropylmorpholine, N,N'-diisopropyl-piperazine, N-isobutyl-morpholine, N,N'-diisobutyl-piperazine, N-tert.-butylpyrrolidine, N-tert.-butyl-piperidine or N-tert.-butyl morpholine.

14. A process for the manufacture of an α,α -dimethylol-substituted aldehyde carried out substantially as described in any of the foregoing Examples 1 and 4 to 6.

15. α,α -Dimethylol-substituted aliphatic aldehydes when obtained by the process claimed in any of the claims 1 to 14.

16. Trimethylol compounds of the formula R¹-C(CH₂OH)₃, where R¹ has the meaning given in claim 1 or 9, when obtained from α,α -dimethylol-substituted aliphatic aldehydes as claimed in claim 15 by hydrogenation.

17. Polyurethane resins, alkyd resins, drying oil and plasticisers containing trimethylolalkanes as claimed in claim 16.

18. Dimethylolcarboxylic acids when obtained from α,α -dimethylol-substituted aliphatic aldehydes claimed in claim 15.

J. Y. & G. W. JOHNSON,
Furnival House,
14-18 High Holborn,
London WC1V 6DE,
Chartered Patent Agents,
Agents for the Applicants.

Printed for Her Majesty's Stationery Office, by the Courier Press, Leamington Spa, 1978
Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from
which copies may be obtained.